

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-076640

(43)Date of publication of application : 20.03.1995

(51)Int.Cl.

C08L 23/10  
C08K 3/22  
C08K 5/03  
C08K 5/09  
C08K 5/13  
C08K 5/36  
C08K 5/524

(21)Application number : 05-224185

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 09.09.1993

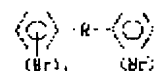
(72)Inventor : SAKAMOTO HIDEAKI  
IKEDA YUKI

## (54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION EXCELLENT IN THERMAL STABILITY

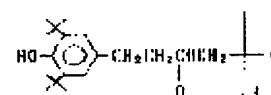
(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the composition which is useful as part items in electric appliances because of its excellent flame retardancy, thermal stability, heat resistance, toughness, shock resistance and electric properties by admixing a specific bromine flame retarder, a flame retardant auxiliary a filler and an antioxidant to a polypropylene (PP) resin.

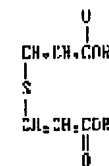
**CONSTITUTION:** The composition comprises (A) 100 pts.wt. of a polypropylene resin, (B) 20 to 60 pts.wt. of a bromine flame retarder of more than 30wt.% bromine content represented by the formula I (R is O, 1-6C alkylene, i and j are 0 to 5), (C) 5 to 30 pts.wt. of antimony trioxide, (D) 0 to 150 pts.wt. of inorganic filler such as talc, silica or the like, (E) 0.01 to 3 pts.wt. of a phenolic antioxidant such as a compound of the formula II, (F) 0.01 to 3 pts.wt. of a sulfur antioxidant such as a compound of the formula III (R1 is 10 to 20 C alkyl) and (G) 0.01 to 3 pts.wt. of a phosphite antioxidant of a compound of the formula IV.



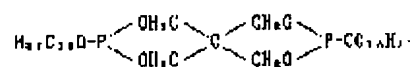
I



II



III



IV

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.04.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

## \* NOTICES \*

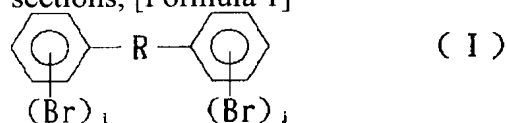
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Polypropylene resin It is (A) to the 100 weight sections. The following general formula (I) The bromine system flame retarder 20 of 30 % of the weight or more of bromine content shown - 60 weight sections, [Formula 1]



(R shows the alkylene group of oxygen or the carbon atomic numbers 1-6 among a formula, and i and j are the integers of 0-5.) (B) An antimony trioxide 5 - 30 weight sections, (C) Inorganic bulking agents 0-150 The weight section and (D) A phenolic antioxidant 0.01 - 3 weight sections, (E) The sulfur system antioxidant 0.01 - 3 weight sections, and (F) Fire-resistant polypropylene resin constituent excellent in the thermal stability which comes to contain the phosphite system antioxidant 0.01 - 3 weight sections.

[Claim 2] Furthermore, polypropylene resin It is (G) to the 100 weight sections. Fire-resistant polypropylene resin constituent excellent in the thermal stability according to claim 1 which comes to blend a higher fatty acid or its metal salt 0.01 - 3 weight sections.

[Claim 3] Furthermore, polypropylene resin It is (H) to the 100 weight sections. Fire-resistant polypropylene resin constituent excellent in the thermal stability according to claim 1 or 2 which comes to blend the halogen catcher 0.01 - 5 weight sections.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the fire-resistant polypropylene resin constituent which has the outstanding thermal stability. Furthermore, it is related with the polypropylene resin constituent excellent in thermal resistance, toughness, shock resistance, an electrical property, thermal stability, and fire retardancy in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] Polypropylene is excellent in thermal resistance, toughness, and an electrical property, and is widely used in fields, such as an automobile and an electrical part. However, it has the fault that polypropylene tends [ very ] to burn, various legal restrictions arise with expansion of an application, and advanced fire retardancy has been required. For example, in the U.S., the advanced fire retardancy of V-0 of UL or V-1 is required from the components of almost all home electronics.

[0003] Generally flameproofing of such polypropylene is performed to resin by the approach of adding a flame retarder, and it is used by the organic halogenated compound as a flame retarder, for example, using it together with the antimony trioxide of a fire-resistant assistant. However, it is easy to be influenced of heat, a surface state gets worse by high temperature processing, and the fire-resistant polypropylene which added these organic halogenated compounds has yellowing or the mechanical characteristic of mold goods, and the problem of causing the fall of toughness or impact strength especially.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves said technical problem, and it aims at offering the flame-retardant-resin constituent which was further excellent also in thermal stability, maintaining the physical properties which were excellent as polypropylene resin.

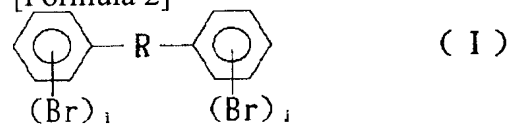
[0005]

[Means for Solving the Problem] That this invention person etc. should solve the above-mentioned technical problem Thermal resistance, toughness, shock resistance, Blending a specific bromine system flame retarder and a specific antimony trioxide with polypropylene resin, and giving advanced fire retardancy to it, as a result of inquiring wholeheartedly in order to obtain the polypropylene resin constituent excellent in an electrical property, thermal stability, and fire retardancy A header and this invention were reached

[excelling also in thermal stability and excelling also in thermal resistance, toughness, shock resistance, and an electrical property moreover, and ] by using together a phenolic antioxidant, a sulfur system antioxidant, and a phosphite system antioxidant, and adding. Furthermore, it found out that thermal stability improved further according to concomitant use of a higher fatty acid or its metal salt, and a halogen catcher.

[0006] That is, this invention is polypropylene resin. It is (A) to the 100 weight sections. The following general formula (I) The bromine system flame retarder 20 of 30 % of the weight or more of bromine content shown - 60 weight sections, [0007]

[Formula 2]



[0008] (R shows the alkylene group of oxygen or the carbon atomic numbers 1-6 among a formula, and i and j are the integers of 0-5.) (B) An antimony trioxide 5 - 30 weight sections, (C) Inorganic bulking agents 0-150 The weight section and (D) A phenolic antioxidant 0.01 - 3 weight sections, (E) The sulfur system antioxidant 0.01 - 3 weight sections, and (F) It is related with the fire-resistant polypropylene resin

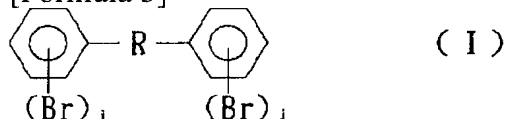
constituent excellent in the thermal stability which comes to contain the phosphite system antioxidant 0.01 - 3 weight sections.

[0009] As polypropylene resin used in this invention, the random of alpha olefins, such as a homopolymer of a propylene, ethylene, and a butylene, and a propylene, block copolymers, or those mixture are mentioned.

[0010] Bromine system flame retarder used for this invention (A) The following general formula (I) It is shown.

[0011]

[Formula 3]



[0012] (R shows the alkylene group of oxygen or the carbon atomic numbers 1-6 among a formula, and i and j are the integers of 0-5.) As an alkylene group, a methylene group or ethylene is desirable. Moreover, it is 30 % of the weight or more, and at less than 30 % of the weight, the fire-resistant effectiveness of bromine content is not enough, and is not desirable. Bromine system flame retarder (A) Loadings are polypropylene resin. It is 20 - 60 weight section to the 100 weight sections. Since the mechanical property of a constituent is spoiled, toughness and impact strength fall and an electrical property is also further reduced if fire-resistant effectiveness of loadings exceeds 60 weight sections rather than they are [ and ] enough in under 20 weight sections, it is not desirable.

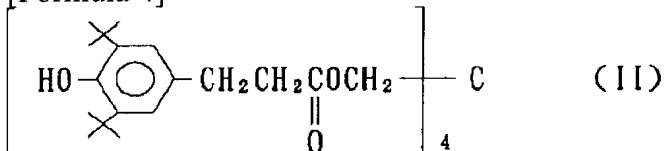
[0013] Antimony trioxide used for this invention (B) A commercial item common as a fire-resistant assistant is used. although the antimony trioxide is powdered -- the mean particle diameter 0.2-5.0 mum it is -- things are desirable. Loadings are polypropylene resin. It is 5 - 30 weight section to the 100 weight sections. Antimony trioxide (B) Bromine system flame retarder (A) Bromine system flame retarder which showed the synergism and the amount of an antimony trioxide added 1 / 6 - 2/1 Fire-resistant effectiveness serves as max in an amount.

[0014] Inorganic bulking agent used for this invention (C) It adds as occasion demands, and it is for raising the mechanical characteristics of a constituent, such as rigidity, and thermal resistance, and various additives can be used according to the purpose. For example, bulking agents, such as bulking agents, such as bulking agents, such as granular talc, a silica, clay, a kaolin, diatomite, a glass bead, and a calcium carbonate, a fibrous glass fiber, carbon fiber, and a whisker, a tabular glass flake, and a mica, are mentioned, and either independent use or two or more sorts of concomitant use are possible for these inorganic bulking agents. Loadings are polypropylene resin. As opposed to the 100 weight sections They are below the 150 weight sections. Since the fluidity of a constituent will fall and a moldability will worsen if the 150 weight sections are exceeded, it is not desirable.

[0015] Phenolic antioxidant used for this invention (D) If it carries out Tetrakis shown by the following formula (II) although not restricted especially [Methylene 3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] Methane, The following formula (III) Octadecyl -3 shown - (3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) Propionate, 3, 9-screw [2-[3-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-PUROPIONIROKISHI]-1 and 1-JIMECHI ethyl]-2, 4 and 8, and 10-tetraoxaspiro [5, 5] which are shown by the following formula (IV) An undecane etc. is desirable.

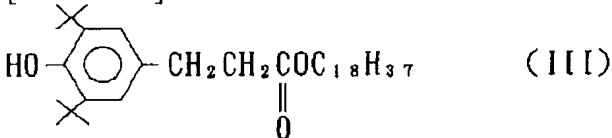
[0016]

[Formula 4]



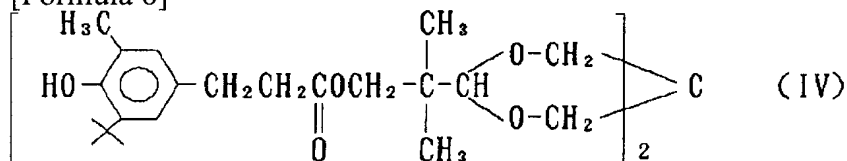
[0017]

[Formula 5]



[0018]

[Formula 6]

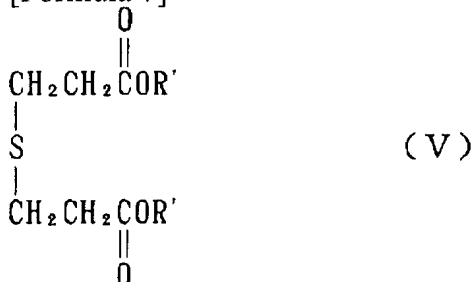


[0019] Either independent use or two or more sorts of concomitant use are possible for these phenolic antioxidants. Loadings are polypropylene resin. It is 0.01 - 3 weight section to the 100 weight sections. Thermal stability with loadings sufficient in under the 0.01 weight section is not obtained, but even if it exceeds 3 weight sections, there is no improvement in thermal stability.

[0020] sulfur system antioxidant (E) used for this invention \*\*\*\*\* -- although not restricted especially -- the following general formula (V) The compound shown is desirable.

[0021]

[Formula 7]

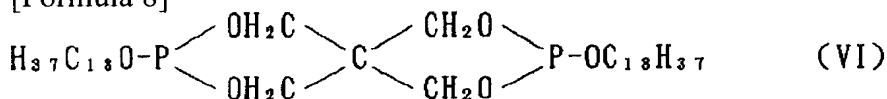


[0022] (R' shows the alkyl group of the carbon atomic numbers 10-20 among a formula.) Lauryl, tridecyl, Millis Chill, stearyl, etc. are mentioned as an alkyl group of the carbon atomic numbers 10-20 expressed with R'. Either independent use or two or more sorts of concomitant use are OK as these sulfur system antioxidants. Loadings are polypropylene resin. It is 0.01 - 3 weight section to the 100 weight sections. Thermal stability with loadings sufficient in under the 0.01 weight section is not obtained, but even if it exceeds 3 weight sections, there is no improvement in thermal stability.

[0023] phosphite system antioxidant (F) used for this invention \*\*\*\*\* -- cyclic neopentane tetraailbis shown by the following formula (VI) although not limited especially (octadecyl phosphite) The following formula (VII) Cyclic neopentane tetraailbis (2, 4-G t-buthylphenyl phosphite) shown etc. -- it is desirable.

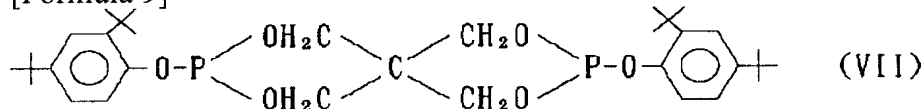
[0024]

[Formula 8]



[0025]

[Formula 9]



[0026] Either independent use or two or more sorts of concomitant use are possible for these phosphite system antioxidants. Loadings are polypropylene resin. It is 0.01 - 3 weight section to the 100 weight sections. Thermal stability with loadings sufficient in under the 0.01 weight section is not obtained, but even if it exceeds 3 weight sections, there is no improvement in thermal stability.

[0027] Although it is not indispensable especially in this invention, they are a higher fatty acid or its metal salt (G). And halogen catcher (H) By adding further, it is possible to raise thermal stability further.

[0028] The higher fatty acid used for this invention, or its metal salt (G) About a higher fatty acid, the carboxylic acid of the saturation of the carbon atomic numbers 10-20 or partial saturation is desirable. For example, a lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearin acid, arachidic acid, a saturation monovalence

carboxylic acid like behenic acid, oleic acid, linolic acid, and a partial saturation monovalence carboxylic acid like a linolenic acid can be mentioned. About the metal salt of a higher fatty acid, it is a salt with metals, such as the above-mentioned higher fatty acid, a potassium, sodium, aluminum NIRUMU, magnesium, barium, calcium, a lithium, and zinc. Either independent use or two or more sorts of concomitant use are OK as these higher fatty acids or the metal salt of those. The zinc salt of the effect on physical properties or a mold-release characteristic to a higher fatty acid, a calcium salt, barium salt, and especially magnesium salt are desirable. Loadings are polypropylene resin. It is 0.01 - 3 weight section to the 100 weight sections.

[0029] Halogen catcher used for this invention (H) Although not restricted especially, what contains the zeolite shown by the following general formula (VIII) or the hydrotalcite shown by the following general formula (IX), for example is desirable.

$\text{Na}_2\text{O}$ -aluminum $2\text{O}_3$ ,  $2\text{SiO}_2$ , and  $x\text{H}_2\text{O}$  (VIII)  $\text{Mg}_{1-a}\text{Al}_a(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_a/2$ , and  $y\text{H}_2\text{O}$  (IX) (number and y which number [ of 0-6 ] and a become  $0 < a \leq 0.5$  in x show number of 0-5 among formula.) loadings are polypropylene resin. It is 0.01 - 5 weight section to the 100 weight sections.

[0030] In addition, the additive currently generally used if needed, for example, a crystalline-nucleus agent, light stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, lubricant, a release agent, a plasticizer, a coloring agent, etc. can also be blended besides the above-mentioned component.

[0031] Without needing a special means and sequence, after mixing each component to homogeneity using a V type tumbler etc. within the limits of the above-mentioned blending ratio of coal, an extruder is used for the method of obtaining the polypropylene resin constituent in this invention, it carries out melting mixing, and can be manufactured, for example. Moreover, the resin constituent obtained by doing in this way is usually fabricated by the product by well-known injection molding, well-known extrusion molding, etc.

[0032]

[Example] An example is given to below and this invention is concretely explained to it. In addition, the performance evaluation of a constituent was performed by the approach shown below.

[0033] Flammability is Underwriters Laboratories in the U.S. (UL) Standardized subject No. 94 (abbreviated-name UL-94) It is based and is die-length [ of 5 inches ] x width of face. It carries out using a test piece with a 1/2 inch x thickness of 1/16 inch, and they are 94V-0, 94V-1, 94V-2, and BN (Burning) as a flame resistance class. It divided into four steps and judged.

[0034] Tensile strength and \*\*\*\* ductility ASTM D638 and bending elastic modulus ASTM D790 and Izod impactive strength ASTM D256 (width-of-face 1/4" a notch, 23-degree-C measurement) Thermal resistance It measured using the examining method based on ASTM D648 (18.56kg/cm<sup>2</sup> of loads). Arc resistance is ASTM D495 as an electrical property. It measured using the based examining method. Thermal stability is a test piece. It judged with discoloration of the test piece after leaving it for seven days in a 150-degree C thermostat, or the retention of tensile strength.

[0035] One to examples 1-6 and example of comparison 5 polypropylene, and general formula (I) It mixes at the bromine system flame retarder shown, an antimony trioxide, a phenolic antioxidant, a sulfur system anti-oxidant, a phosphite system anti-oxidant, and a rate that showed the inorganic bulking agent in Table 1 further according to the metal salt of a higher fatty acid, a halogen catcher, and the need, and is a cylinder temperature. It pelletized with 200-degree C 40mmphi extruder. This pellet is used and it is a cylinder temperature. The test piece was created with the 200-degree C injection molding machine. The result of the performance evaluation of these constituents was shown in Table 1.

[0036] Moreover, it evaluated similarly about what added the flame retarder of the loadings of this invention out of range as an example of a comparison, and the thing which does not add an antioxidant.

[0037] As polypropylene, MI used J903HK by Ube Industries, Ltd. of 3. a bromine system flame retarder -- general formula (I) setting -- R oxygen -- it is -- i and -- The decabromodiphenyl ether of j= 5, and R ethylene -- it is -- i and -- Ethylene screw of j= 5 (PENTA bromobenzene) It was used. In a phenolic antioxidant, it is tetrakis. [Methylene 3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] In methane and a sulfur system anti-oxidant, it is a general formula (V). It sets and R' is cyclic neopentane tetraailbis in the distearyl -3 of a stearyl radical, 3'-thiodipropionate, and a phosphite system anti-oxidant. (octadecyl phosphite) It was used. Calcium stearate was used for the metal salt of a higher fatty acid. In a halogen catcher, it is Sankyo Organic Chemicals MC63A as a hydrotalcite system compound stabilizer. It was used. Talc was used for the inorganic bulking agent.

[0038]

[Table 1]

	単 位	実 施 例						比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
ポリプロピレン	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
デカブロモジフェニエーテル	重量部	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
エチレンビス (ペンタプロモベンゼン)	重量部	—	40	40	40	40	50	40	40	40	10	80
三酸化アンチモン	重量部	13	15	15	15	15	10	15	15	15	15	15
無機充填剤	重量部	50	50	50	50	—	60	50	50	50	50	50
フェノール系酸化防止剤	重量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	0.2	0.2	0.2	0.2
イオウ系酸化防止剤	重量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	0.2	—	0.2	0.2
ホスファイト系酸化防止剤	重量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	—	0.2	0.2	0.2
ステアリン酸カルシウム	重量部	—	—	0.1	0.1	0.1	0.1	—	—	—	—	—
ハロゲンキャッチャー	重量部	—	—	—	0.5	0.5	0.5	—	—	—	—	—
耐炎性クラス(1/16")		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	BN	V-0
引張強度	kg/cm <sup>2</sup>	250	240	250	240	230	230	240	240	240	260	220
引張伸び	%	11	10	12	11	80	9	7	5	11	15	8
曲げ弾性率	kg/cm <sup>2</sup>	30000	33000	34000	31000	20000	33000	32000	33000	33000	31000	34000
アイゾット衝撃度	kg・cm/cm	5	5	5	5	6	4	4	4	4	8	3
荷重たわみ温度	°C	95	93	94	96	83	97	94	91	93	89	96
耐アーク性	sec	123	122	123	123	123	122	121	122	122	123	80
熱安定性(150°C×7日間)												
色差 (ΔE)		8	6	5	4	5	8	20	28	24	3	30
強度保持率	%	92	97	99	100	97	93	0*	0*	0*	99	57

\* 劣化のため測定不可能

[0039] The constituent of this invention is excellent also in thermal stability, and it not only has the advanced fire retardancy of UL V-0, but has the high engine performance in various properties, such as thermal resistance, toughness, impact strength, and an electrical property, so that clearly from Table 1.

[0040] On the other hand, as shown in the example of a comparison, what does not contain the antioxidant of the example 1 of a comparison at all is inferior to thermal stability, and inferior to thermal stability also in the thing lacking in the phosphite system antioxidant or sulfur system antioxidant which is one of the antioxidants of the examples 2 and 3 of a comparison. Although what has the addition of the bromine system flame retarder of the examples 4 and 5 of a comparison fewer than the range of this invention has high thermal stability ability, it is inferior to fire retardancy and, as for more things than the range of this

invention, thermal stability or an electrical property falls.

[0041]

[Effect of the Invention] The resin constituent of this invention is excellent in thermal stability, and excellent also in thermal resistance, toughness, impact strength, and an electrical property while it has advanced fire retardancy. This resin constituent is useful as ingredients, such as components of an electric product.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-76640

(43) 公開日 平成7年(1995)3月20日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/10	K E C			
C 0 8 K 3/22				
5/03	K E J			
5/09	K E P			
5/13	K E R			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-224185

(22) 出願日 平成5年(1993)9月9日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 坂本 英明

大阪府堺市浜寺南町2-140-1

(72) 発明者 池田 由紀

大阪府堺市横塚台2-33-3

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

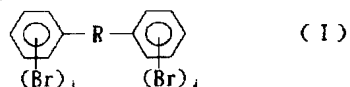
(54) 【発明の名称】 熱安定性に優れた難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性、靱性、耐衝撃性、電気特性、熱安定性および難燃性に優れたポリプロピレン樹脂組成物を提供する。

【構成】 ポリプロピレン樹脂 100重量部に対して、(A) 下記の一般式(I)で示される臭素含有率30重量%以上の臭素系難燃剤20~60重量部、(B) 三酸化アンチモン 5~30重量部、(C) 無機充填剤0~150重量部、(D) フェノール系酸化防止剤0.01~3重量部、(E) イオウ系酸化防止剤0.01~3重量部、(F) ホスファイト系酸化防止剤0.01~3重量部を含有してなる熱安定性に優れた難燃性ポリプロピレン樹脂組成物。

【化10】



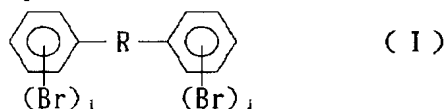
(式中、R は酸素又は炭素原子数1~6のアルキレン基を示し、i 及び jは0~5の整数である。)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリプロピレン樹脂 100重量部に対して、(A) 下記的一般式(I) で示される臭素含有率30重量%以上の臭素系難燃剤20～60重量部、

【化1】



(式中、R は酸素又は炭素原子数1～6のアルキレン基を示し、i 及び jは0～5の整数である。)(B) 三酸化アンチモン5～30重量部、(C) 無機充填剤0～150重量部、(D) フェノール系酸化防止剤0.01～3重量部、(E) イオウ系酸化防止剤0.01～3重量部、(F) ホスファイト系酸化防止剤0.01～3重量部を含有してなる熱安定性に優れた難燃性ポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項2】 更に、ポリプロピレン樹脂 100重量部に対して、(G) 高級脂肪酸又はその金属塩0.01～3重量部を配合してなる請求項1記載の熱安定性に優れた難燃性ポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項3】 更に、ポリプロピレン樹脂 100重量部に対して、(H) ハロゲンキャッチャー0.01～5重量部を配合してなる請求項1又は2記載の熱安定性に優れた難燃性ポリプロピレン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は優れた熱安定性を有する難燃性ポリプロピレン樹脂組成物に関する。更に詳しくは、耐熱性、靱性、耐衝撃性、電気特性、熱安定性及び難燃性に優れたポリプロピレン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリプロピレンは耐熱性、靱性、電気特性に優れ、自動車や電気部品等の分野で広く使用されている。しかしながら、ポリプロピレンは極めて燃えやすいという欠点を有しており、用途の拡大に伴い種々の法的規制が生じ、高度の難燃性が要求されてきている。例えば、米国においては、ほとんどの家電製品の部品に対して、UL規格のV-0ないしはV-1という高度の難燃性が要求される。

【0003】このようなポリプロピレンの難燃化は、一般に樹脂に難燃剤を添加する方法により行われており、難燃剤としては、例えば有機ハロゲン化合物が難燃助剤の三酸化アンチモンと併用して使用されている。しかしながら、これらの有機ハロゲン化合物を添加した難燃性ポリプロピレンは熱の影響を受けやすく、高温処理により表面状態が悪化し、黄変、あるいは成形品の機械特性、特に、靱性や衝撃強度の低下を招くという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記課題を解

2

決し、ポリプロピレン樹脂として優れた物性を維持しつつ、更に熱安定性にも優れた難燃性樹脂組成物を提供することを目的とする。

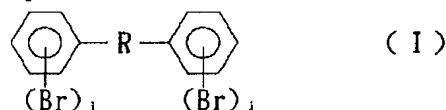
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決すべく、耐熱性、靱性、耐衝撃性、電気特性、熱安定性、及び難燃性に優れたポリプロピレン樹脂組成物を得るべく鋭意検討した結果、ポリプロピレン樹脂に、特定の臭素系難燃剤と三酸化アンチモンを配合し、高度の難燃性を付与しながら、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤を併用して添加することにより、熱安定性にも優れ、しかも耐熱性、靱性、耐衝撃性、電気特性にも優れることを見出し、本発明に到達した。また、更に高級脂肪酸もしくはその金属塩及びハロゲンキャッチャーの併用により、熱安定性が更に向上することを見出した。

【0006】即ち、本発明は、ポリプロピレン樹脂 100重量部に対して、(A) 下記的一般式(I) で示される臭素含有率30重量%以上の臭素系難燃剤20～60重量部、

【0007】

【化2】



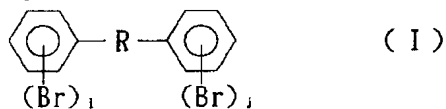
【0008】(式中、R は酸素又は炭素原子数1～6のアルキレン基を示し、i 及び jは0～5の整数である。)(B) 三酸化アンチモン5～30重量部、(C) 無機充填剤0～150重量部、(D) フェノール系酸化防止剤0.01～3重量部、(E) イオウ系酸化防止剤0.01～3重量部、(F) ホスファイト系酸化防止剤0.01～3重量部を含有してなる熱安定性に優れた難燃性ポリプロピレン樹脂組成物に関する。

【0009】本発明において用いられるポリプロピレン樹脂としては、プロピレンの単独重合体、エチレン、ブチレンなどのα-オレフィンとプロピレンとのランダムあるいはブロック共重合体、または、それらの混合物が挙げられる。

【0010】本発明に用いられる臭素系難燃剤(A) は、次の一般式(I) で示されるものである。

【0011】

【化3】



【0012】(式中、R は酸素又は炭素原子数1～6のアルキレン基を示し、i 及び jは0～5の整数である。)(B)アルキレン基としては、メチレン基またはエチレン基が好ましい。また、臭素含有率は30重量%以上であ

り、30重量%未満では難燃効果が十分でなく好ましくない。臭素系難燃剤(A)の配合量は、ポリプロピレン樹脂 100重量部に対して20~60重量部である。配合量が20重量部未満では難燃効果が十分ではなく、また、60重量部を越えては組成物の機械的特性を損ない、靱性、衝撃強度が低下し、更に、電気特性も低下させるため好ましくない。

【0013】本発明に用いられる三酸化アンチモン(B)は、難燃助剤として一般の市販品が用いられる。三酸化アンチモンは粉末状であるが、その平均粒径が0.2~5.0  $\mu\text{m}$ であることが望ましい。配合量はポリプロピレン樹脂 100重量部に対して5~30重量部である。三酸化アンチモン(B)と臭素系難燃剤(A)とは相乗作用を示し、三酸化アンチモンの量が添加した臭素系難燃剤の1/6~2/1の量で難燃効果が最大となる。

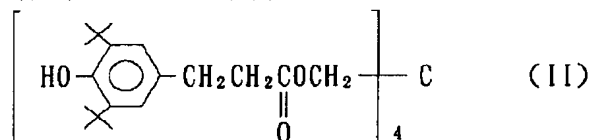
【0014】本発明に用いられる無機充填剤(C)は、必要により添加して、組成物の剛性等の機械特性、耐熱性を向上させるためのものであり、目的に応じて種々の添加剤を使用することができる。例えば、粒状のタルク、シリカ、クレー、カオリン、珪藻土、ガラスビーズ、炭\*20

\* 酸カルシウム等の充填剤、繊維状のガラス繊維、カーボン繊維、ウイスキー等の充填剤、板状のガラスフレーク、マイカ等の充填剤が挙げられ、これらの無機充填剤は単独使用または2種以上の併用のどちらも可能である。配合量は、ポリプロピレン樹脂 100重量部に対して150重量部以下である。150重量部を越えると組成物の流動性が低下し、成形性が悪くなるので好ましくない。

【0015】本発明に用いられるフェノール系酸化防止剤(D)としては、特に制限されないが、下記の式(II)で示されるテトラキス〔メチレン3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、下記の式(III)で示されるオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、下記の式(IV)で示される3,9-ビス〔2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニロキシ]-1,1-ジメチエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン等が好ましい。

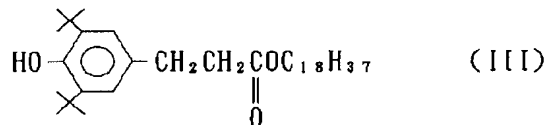
【0016】

【化4】



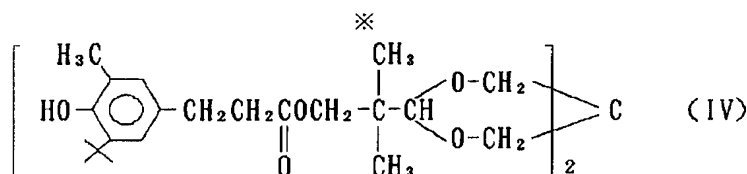
【0017】

【化5】



\*【0018】

【化6】

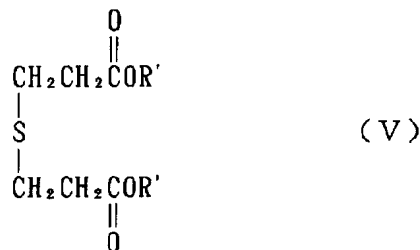


【0019】これらのフェノール系酸化防止剤は単独使用又は2種以上の併用のどちらも可能である。配合量は、ポリプロピレン樹脂 100重量部に対して0.01~3重量部である。配合量が0.01重量部未満では十分な熱安定性が得られず、3重量部を越えても熱安定性の向上はない。

【0020】本発明に用いられるイオウ系酸化防止剤(E)としては、特に制限されないが、下記の一般式(V)で示される化合物等が好ましい。

【0021】

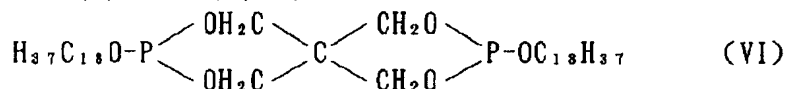
【化7】



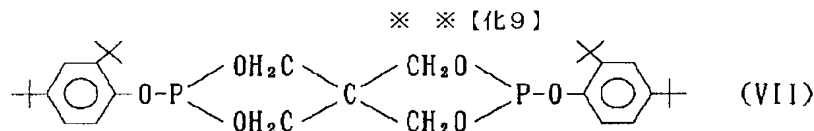
【0022】(式中、R'は炭素原子数10~20のアルキル基を示す。)R'で表される炭素原子数10~20のアルキル基としては、ラウリル、トリデシル、ミリスチル、ステアリル等が挙げられる。これらのイオウ系酸化防止剤は単独使用又は2種以上の併用のどちらもよい。配合量

はポリプロピレン樹脂 100重量部に対して0.01~3重量部である。配合量が0.01重量部未満では十分な熱安定性が得られず、3重量部を越えても熱安定性の向上はない。

【0023】本発明に用いられるホスファイト系酸化防止剤(F)としては、特に限定されないが、下記の式(VI)で示されるサイクリック-ネオペンタンテトライル-ビス\*



【0025】

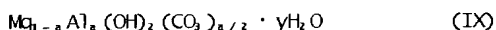
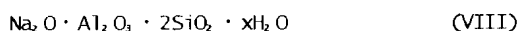


【0026】これらのホスファイト系酸化防止剤は単独使用又は2種以上の併用のどちらも可能である。配合量は、ポリプロピレン樹脂 100重量部に対して0.01~3重量部である。配合量が0.01重量部未満では十分な熱安定性が得られず、3重量部を越えても熱安定性の向上はない。

【0027】本発明において特に必須ではないが、高級脂肪酸またはその金属塩(G)及びハロゲンキャッチャー(H)を更に添加することによって、熱安定性を一層向上させることが可能である。

【0028】本発明に用いられる高級脂肪酸またはその金属塩(G)とは、高級脂肪酸については、炭素原子数10~20の飽和または不飽和のカルボン酸が好ましい。例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸のような飽和一価カルボン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸のような不飽和一価カルボン酸を挙げることができる。高級脂肪酸の金属塩については、上記の高級脂肪酸とカリウム、ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、バリウム、カルシウム、リチウム、亜鉛等の金属との塩である。これらの高級脂肪酸またはその金属塩は単独使用又は2種以上の併用のどちらでもよい。物性や離型性への影響から高級脂肪酸の亜鉛塩、カルシウム塩、バリウム塩、マグネシウム塩が特に好ましい。配合量はポリプロピレン樹脂 100重量部に対して0.01~3重量部である。

【0029】本発明に用いられるハロゲンキャッチャー(H)は、特に制限されないが、例えば、下記の一般式(VIII)で示されるゼオライト、または下記の一般式(IX)で示されるハイドロタルサイト等を含むものが好ましい。



(式中、xは0~6の数、aは0<a≤0.5なる数、yは0~5の数を示す。)配合量は、ポリプロピレン樹脂 100重量部に対して0.01~5重量部である。

【0030】尚、上記の成分の他に、必要に応じて一般

\*ス(オクタデシルホスファイト)、下記の式(VII)で示されるサイクリック-ネオペンタンテトライル-ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニルホスファイト)などが好ましい。

【0024】

【化8】

に使用されている添加剤、例えば結晶核剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、可塑剤、着色剤などを配合することもできる。

【0031】本発明におけるポリプロピレン樹脂組成物を得る方法は、特別な手段、順序を必要とすることなく、例えば、上記の配合割合の範囲内で各成分をV型タンブラー等を用いて均一に混合した後に押出機を用いて熔融混合し製造できる。また、このようにして得られた樹脂組成物は、通常公知の射出成形や押出成形などにより製品に成形される。

【0032】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、組成物の性能評価は以下に示す方法により行った。

【0033】燃焼性は米国におけるアンダーライターズ・ラボラトリーズ(UL)で規格化されたサブジェクト94号(略称UL-94)に基づき、長さ5インチ×幅1/2インチ×厚さ1/16インチの試験片を用いて行い、耐炎性クラスとしては、94V-0、94V-1、94V-2およびBN(Burning)の4段階に分けて判定した。

【0034】引張強度および引張伸度はASTM D638、曲げ弾性率はASTM D790、アイゾット衝撃強度はASTM D256(幅1/4"ノッチ付き、23°C測定)、耐熱性はASTM D648(荷重18.56kg/cm<sup>2</sup>)に基づいた試験法を用いて測定した。電気特性として耐アーク性は、ASTM D495に基づいた試験法を用いて測定した。熱安定性は試験片を150°Cの恒温槽に7日間放置した後の試験片の変色あるいは引張強度の保持率で判断した。

【0035】実施例1~6、比較例1~5

ポリプロピレンと一般式(I)で示される臭素系難燃剤、三酸化アンチモン、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、さらに高級脂肪酸の金属塩、ハロゲンキャッチャー、および必要により無機充填剤を表1に示した割合で混合し、シリンダー温度200°Cの40mmφ押出機でペレット化した。このペレ

ットを用い、シリンダー温度 200°Cの射出成形機により試験片を作成した。これらの組成物の性能評価の結果を表1に示した。

【0036】また、比較例として、本発明の範囲外の配合量の難燃剤を添加したもの、酸化防止剤を添加しないものについても同様に評価した。

【0037】ポリプロピレンとしてはMIが3の宇部興産(株)製のJ903HKを使用した。臭素系難燃剤には、一般式(I)においてRが酸素であり、iおよびj=5のデカブロモジフェニルエーテルと、Rがエチレン基であ

10

キス [メチレン3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、イオウ系酸化防止剤には一般式(V)においてR'がステアシル基のジステアシル-3,3'-チオジプロピオネート、ホスファイト系酸化防止剤にはサイクリックネオペンタンテトライル-ビス(オクタデシルホスファイト)を使用した。高級脂肪酸の金属塩にはステアリン酸カルシウムを使用した。ハロゲンキャッチャーには、ハイドロタルサイト系複合安定剤として、三共有機合成(株)製のMC63Aを使用した。無機充填剤にはタルクを使用した。

【0038】

【表1】

	単 位	実 施 例						比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
ポリプロピレン	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
デカブromジフェニルエーテル	重量部	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
エチレンビス (ペンタブromベンゼン)	重量部	—	40	40	40	40	50	40	40	40	10	80
三酸化アンチモン	重量部	13	15	15	15	15	10	15	15	15	15	15
無機充填剤	重量部	50	50	50	50	—	50	50	50	50	50	50
フェノール系酸化防止剤	重量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	0.2	0.2	0.2	0.2
イオウ系酸化防止剤	重量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	0.2	—	0.2	0.2
ホスファイト系酸化防止剤	重量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	—	0.2	0.2	0.2
ステアリン酸カルシウム	重量部	—	—	0.1	0.1	0.1	0.1	—	—	—	—	—
ハロゲンキヤッチャー	重量部	—	—	—	0.5	0.5	0.5	—	—	—	—	—
耐炎性クラス(I/16")		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	BN	V-0
引張強度	kg/cm <sup>2</sup>	250	240	250	240	230	230	240	240	240	260	220
引張伸度	%	11	10	12	11	80	9	7	5	11	15	8
曲げ弾性率	kg/cm <sup>2</sup>	30000	33000	34000	31000	20000	33000	32000	33000	33000	31000	34000
アイゾット衝撃度	kg・cm/cm	5	5	5	5	6	4	4	4	4	8	3
荷重たわみ温度	℃	95	93	94	96	83	97	94	91	93	89	96
耐アーク性	sec	123	122	123	123	123	122	121	122	122	123	80
熱安定性(150℃×7日間)												
色差(ΔE)		8	6	5	4	5	8	20	28	24	3	30
強度保持率	%	92	97	99	100	97	93	0*	0*	0*	99	57

\* 劣化のため測定不可能

【0039】表1から明らかなように、本発明の組成物はUL規格V-0という高度の難燃性を有するだけでなく、熱安定性にも優れ、耐熱性、靱性、衝撃強度、電気特性など種々の特性においても高い性能を有する。

【0040】一方、比較例に示したように、比較例1の酸化防止剤を全く含有しないものは熱安定性に劣り、比較例2、3の酸化防止剤の1つであるホスファイト系

酸化防止剤又はイオウ系酸化防止剤を欠くものも熱安定性に劣る。比較例4、5の臭素系難燃剤の添加量が本発明の範囲より少ないものは高い熱安定性能を有するが、難燃性に劣り、本発明の範囲よりも多いものは熱安定性あるいは電気特性が低下する。

【0041】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は高度の難燃性を有

するとともに、熱安定性に優れ、耐熱性、靱性、衝撃強度、電気特性にも優れる。この樹脂組成物は電気製品の＊  
＊ 部品などの材料として有用である。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K	5/36	K F D		
	5/524	K F M		